



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁷ : C08L 83/04, C09J 183/04, C08K 5/54		A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 00/60010 (43) Date de publication internationale: 12 octobre 2000 (12.10.00)
<p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR00/00785</p> <p>(22) Date de dépôt international: 29 mars 2000 (29.03.00)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 99/04205 30 mars 1999 (30.03.99) FR</p> <p>(71) Déposant (<i>pour tous les Etats désignés sauf US</i>): RHO-DIA CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408 Courbevoie (FR).</p> <p>(72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (<i>US seulement</i>): POUCHELON, Alain [FR/FR]; 2, rue G. Courteiline, F-69330 Meyzieu (FR).</p> <p>(74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhodia Services, Direction de La Propriété Industrielle, Centre de Recherches de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons (FR).</p>		<p>(81) Etats désignés: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale.</i></p>	
<p>(54) Title: ADHESION PROMOTER FOR A SILICONE COMPOSITION</p> <p>(54) Titre: PROMOTEUR D'ADHERENCE NOTAMMENT POUR COMPOSITION SILICONE</p> <p>(57) Abstract</p> <p>An adhesion promoter comprising a pair of compounds selected from the groups of pairs consisting of: (I) an alkenyl, optionally alkoxy, organosilane, a monomer or polymer devoid of silicon and having an OH group and an epoxy group; (II) a polymer devoid of silicon, having an OH group and an ethylenic unsaturation, an epoxy organosilicon compound; (III) a monomer or polymer, devoid of silicon, having an OH group and an ethylenic unsaturation, a monomer or polymer, devoid of silicon, having an OH group and an epoxy group, and optionally a metal M chelate and/or a metal alkoxide.</p> <p>(57) Abrégé</p> <p>Le promoteur d'adhérence comporte un couple de composés choisi dans le groupe des couples consistant en: (i) un organosilane alcényle, éventuellement alcoxylé; un monomère ou polymère, sans silicium, à groupement OH et groupement époxy; (ii) un polymère, sans silicium, à groupement OH et insaturation éthylénique; un composé organosilicié époxy; (iii) un monomère ou polymère, sans silicium, à groupement OH et insaturation éthylénique, un monomère ou polymère, sans silicium, à groupement OH et à groupement époxy, et éventuellement un chélate de métal M et/ou alcoxyde métallique.</p>			

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Brésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizstan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Liberia	SG	Singapour		
EE	Estonie						

PROMOTEUR D'ADHERENCE NOTAMMENT POUR COMPOSITION SILICONE

L'invention est relative à de nouveaux promoteurs d'adhérence utiles
5 notamment dans le domaine des silicones.

Elle vise le domaine des compositions silicones développant des propriétés d'adhérence. L'invention s'applique en particulier aux compositions réticulant par hydrosilylation ou polyaddition à froid (c'est-à-dire à la température ambiante, mais dont la réticulation peut être accélérée, e.g. par la chaleur) et
10 comprenant un promoteur d'adhérence selon l'invention

L'invention vise plus particulièrement encore les compositions de ce type qui sont sous forme bicomposante, et qui réticulent par hydrosilylation ou polyaddition pour produire un élastomère en couche mince, utilisable entre autres comme revêtement, par exemple de protection ou de renfort mécanique de
15 différents substrats, par exemple en matière textile (e.g. supports fibreux, tissés, tricotés ou non tissés), métal (e.g. aluminium), matières plastiques (e.g. résines époxy). Elle vise notamment leur usage pour l'enduction de substrats tissés dans la fabrication des sacs gonflables pour la protection des occupants de véhicules.

L'invention concerne aussi les compositions de ce type qui sont utilisables
20 comme adhésif. La composition silicone est destinée à être appliquée à l'interface de deux solides. Le mécanisme d'adhésion résulte de la réticulation et du durcissement de la composition silicone comprenant le promoteur d'adhérence. Elle peut être appliquée aux différents types de matières citées au regard de l'enduction.

25 Dans ces deux applications, l'une des propriétés essentielles de l'élastomère silicone est son pouvoir d'adhésion vis-à-vis de son support. Divers agents ou promoteurs d'adhésion ont été proposés par le passé.

Ainsi, EP-A-0 681 014 décrit une composition silicone, applicable notamment comme revêtement interne "d'airbag" et consistant dans le mélange
30 formé de :

- (I) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C_2-C_6 liés au silicium,

- (II) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
 - (III) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, composé d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
 - 5 (IV) un promoteur d'adhérence,
 - (V) éventuellement une charge ,de préférence minérale,
 - (VI) éventuellement au moins un inhibiteur de réticulation,
 - (VII) et éventuellement au moins une résine polyorganosiloxane,
- dans laquelle le promoteur d'adhérence est constitué exclusivement par l'association au moins ternaire des ingrédients suivants :
- (IV.1) au moins un organosilane alcoxylé contenant, par molécule, au moins un groupe alcényle en $C_2 - C_6$,
 - (IV.2) au moins un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy,
 - 15 (IV.3) au moins un chélate de métal M et/ou un alcoxyde métallique de formule générale : $M(OJ)_n$, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en $C_1 - C_8$.
- M étant choisi dans le groupe formé par : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg.

20 La disponibilité de moyens promoteurs d'adhérence variés dans les produits silicones en général est un objectif important pour les industriels du secteur.

25 C'est ainsi que la déposante s'est fixée pour objectif de proposer de nouveaux promoteurs d'adhérence permettant entre autres d'assurer les propriétés d'adhérence des élastomères silicones, e.g. ceux destinés à l'enduction de substrats du type de ceux décrits plus haut ou destinés à servir d'adhésif.

30 Un autre objectif de l'invention est de proposer de tels promoteurs d'adhérence qui permettent aussi d'accroître les propriétés d'adhérence, externe et/ou interne, c'est-à-dire entre constituants de l'élastomère pour ce qui concerne l'adhérence interne.

La présente invention a ainsi pour objet un promoteur d'adhérence comportant un couple de composés choisi dans le groupe des couples consistant en :

(i)

- 5 - un organosilane, éventuellement alcoxylé, contenant, par molécule au moins un groupe alcényle en C₂-C₆,
- un monomère ou polymère sans atome de silicium ayant dans sa structure au moins un OH et au moins un groupement époxy ;

(2i)

- 10 - un polymère sans silicium, ayant dans sa structure au moins un groupement OH et au moins une insaturation éthylénique,
- un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy ;

(3i)

- 15 - un monomère ou polymère sans silicium, ayant dans sa structure au moins un groupement OH et au moins une insaturation éthylénique,
- un monomère ou polymère sans silicium, ayant dans sa structure au moins un groupement OH et au moins un groupement époxy,

et éventuellement un chélate de métal M et/ou alcoxyde métallique de formule générale : M(OJ)_n, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈, M étant choisi dans le groupe formé de : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg.

Le promoteur d'adhérence ainsi obtenu développe de bonnes propriétés d'adhérence qui peuvent être mises à profit à la fois à l'intérieur de l'élastomère obtenu après réticulation (adhérence interne entre constituants) et à l'extérieur (adhérence avec un support par exemple). Les applications préférées ont été décrites avant.

Les polymères sont de préférence des polymères ramifiés et plus particulièrement des polymères hyper-ramifiés. Ces polymères hyper-ramifiés, qui comprennent les dendrimères, peuvent être décrits comme étant des molécules fortement ramifiées en trois dimensions et ayant une structure arborescente. Les dendrimères présentent une symétrie de degré élevé, tandis que les polymères ou macromolécules simplement dénommés hyper-ramifiés peuvent présenter un

certain degré d'asymétrie au sein de leur structure arborescente. On peut dire que les dendrimères sont des macromolécules ou polymères hyper-ramifiés monodisperses ou essentiellement monodisperses. Les macromolécules dendritiques hyper-ramifiées ou dendrimères sont formés en général d'un cœur 5 ou noyau comportant un ou plusieurs sites ou fonctions réactionnels et un certain nombre de couches de ramifications ou générations, éventuellement une ou plusieurs couches d'espacement, et une couche de fonctions terminales. Plus le nombre de couches est élevé, plus il y a ramifications et donc de fonctions terminales.

10 Parmi les polymères hyper-ramifiés, on préfère les dendrimères et plus particulièrement les dendrimères à base de polyester.

On peut par exemple utiliser un polyester hyper-ramifié à fonctions (éthyléniques) alcényles susceptible d'être obtenu à partir d'un polymère ayant au moins un groupe carboxyle et m groupes hydroxyles, m étant un entier supérieur 15 ou égal à 3, tel que notamment 3, 4, 5, 6, 8; 10, 16 ou 32. Le prépolymère est le produit de condensation obtenu à partir d'au moins un monomère choisi dans le groupe consistant en acides monocarboxyliques di-, tri- et poly-hydroxyfonctionnels ayant de 2 à 18 atomes de carbone. Le produit de condensation obtenu constitue le prépolymère ou peut être utilisé comme produit 20 de condensation intermédiaire dans le cadre d'un allongement de chaîne supplémentaire réalisé par addition d'au moins un acide monocarboxylique monohydroxyfonctionnel ou un éther interne de celui-ci, à savoir une lactone ayant de 2 à 24 atomes de carbone. L'addition éventuelle d'un acide monocarboxylique monohydroxyfonctionnel est réalisée par estérification avec un 25 ratio molaire produit de condensation intermédiaire sur acide monocarboxylique monohydroxyfonctionnel compris entre 1:1 et au moins 1:m. Le prépolymère, à savoir le produit de condensation avec ou sans allongement de chaîne supplémentaire, est fonctionnalisé (fonctions alcényles) par l'addition d'au moins un monomère ou polymère ayant au moins une insaturation allylique ou acrylique. 30 L'addition est réalisée à ratio molaire prépolymère sur composé allylique ou acrylique compris entre 1:1 et au moins 1:m, ce qui conduit à l'obtention d'un polyester hyper-ramifié à fonctions alcényles ayant au moins une insaturation

allylique ou acrylique. Pour plus de détails, l'homme du métier pourra se reporter à WO-A-97 23 539.

- On peut également utiliser par exemple un polyester hyper-ramifié à fonctions époxy susceptible d'être obtenu à partir d'un prépolymère ayant au moins un groupe carboxylique et m groupes hydroxyle, m étant un entier supérieur ou égal à 3, tel que notamment 3, 4, 5, 6, 8, 10, 16, 32. Le prépolymère est un produit de condensation obtenu par une réaction de condensation à partir d'au moins un monomère choisi dans le groupe consistant en acides monocarboxyliques di-, tri- et poly-hydroxyfonctionnels ayant de 2 à 18 atomes de carbone. Le produit de condensation obtenu constitue le prépolymère ou peut être utilisé comme produit de condensation intermédiaire pour un allongement de chaîne supplémentaire, cet allongement étant réalisé par addition d'au moins un acide monocarboxylique monohydroxyfonctionnel ou un éther interne de cet acide, à savoir une lactone ayant de 2 à 24 atomes de carbone. L'addition éventuelle d'un acide monocarboxylique monohydroxyfonctionnel est réalisée par estérification à un ratio molaire produit de condensation intermédiaire sur acide monocarboxylique monohydroxyfonctionnel compris entre 1:1 et au moins 1:m. Le prépolymère, à savoir le produit de condensation avec ou sans allongement de chaîne, est fonctionnalisé (fonctions époxy) par :
- réaction entre au moins un groupe hydroxyle du prépolymère et au moins un composé monomère ou polymère ayant au moins un groupe époxy. Des composés appropriés sont par exemple des oxyranes haloalkyles, de préférence des oxyranes halométhyles tels que épichlorohydrine. La réaction est réalisée à un rapport molaire prépolymère sur composé monomère ou polymère compris entre 1:1 et au moins 1:m.
- ou par addition d'au moins un composé insaturé ayant au moins une insaturation oxydable, cette insaturation étant époxydée par l'emploi d'un agent oxydant, l'addition étant réalisée à un rapport molaire prépolymère sur composé insaturé compris entre 1:1 et 1:m.
- Pour plus de détails, l'homme du métier pourra se reporter à WO-A-97 23 538.

L'homme du métier pourra également se reporter aux documents WO-A-96 12 754, WO-A-97 45474 et l'ouvrage « les dendrimères », Club CRIN Hétérochimie, Association ECRIN 1998, 32, bd de Vaugirard 75015 PARIS.

Des polymères dendritiques particulièrement appropriés sont ceux vendus 5 par la société PERSTORP, par exemple sous la dénomination G2 et Boltorn U1 pour les dendrimères à fonctions allyle et Boltorn E1 pour les dendrimères époxy.

Les monomères sont de préférence des monomères linéaires ou ramifiés.

Les monomères à fonctions insaturées peuvent être des mono ou polyalcools à groupements éthyléniques insaturés et contenant un ou plusieurs 10 hétéroatomes oxygénés. Convient particulièrement bien les mono ou polyalcools aliphatiques à fonctions éthers. Parmi eux on peut citer ceux qui suivent : glycérol monoallyl éther, glycérol diallyl éther, triméthyloléthane monoallyl éther, triméthyloléthane diallyl éther, triméthylolpropane monoallyl éther, triméthylolpropane diallyl éther, pentaérythritol monoallyl éther, 15 pentaérythritol diallyl éther, pentaérythritol triallyl éther et leurs mélanges.

Convient aussi les allyl éthers de monosaccharides ou d'itolos (en anglais « sugar alcohols »), tels que glycosides, galactosides, talitol, mannitol, dulcitol, iditol, sorbitol, arabinitol, xylitol et leurs mélanges. Ils peuvent aussi être combinés aux alcools aliphatiques précités.

20 Les monomères préférés sont :

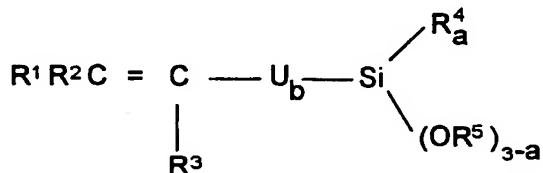
- triméthylolpropane monoallyléther (CAS 682-11-1).
- triallylpentaérythritol (CAS 1471-17-6) ou pentaérythritol triallyl éther.

Les monomères époxydés sont de préférence des alcools époxy ou glycidols comportant les deux groupes fonctionnels requis, à savoir la 25 configuration époxy ou oxirane et le groupe hydroxyle. On peut citer en particulier les composés suivants : 2,3-époxy-1-propanol ou glycidol, 2,3-époxybutanol, 3,4-époxypentanol, 2,3,4,5-diépoxyhexanol, 2-méthyl-3,4-époxybutanol, 1-2-époxyhexanol-8, et leur mélanges. L'homme du métier pourra se reporter aux brevets US-A-3 005 832 et US-A-3 041 356 pour la description et la préparation 30 de tels composés .

On peut aussi utiliser les époxy phénols. On peut ainsi citer par exemple les polyglycidyléthers de dihydrophénols tels que le bisphénol-A ou 2,2-bis(4-hydroxyphénol)propane. Avantageusement, l'homme du métier peut se reporter

par exemple à US-A-3 062 840 décrivant une classe particulière d'époxy phénols. Il s'agit de phénols polyhydriques polynucléaires substitués époxy, comprenant une chaîne époxyalkyle dans laquelle un atome de carbone est relié à deux substituants hydroxyphényles. Comme exemples de tels bisphénols, on peut citer 5 les composés suivants : 1,2-époxy-3,3-bis(hydroxyphényl)butane, 1,2-époxy-3,3-bis(hydroxy-phényl)hexane, 1,2-époxy-4,4-bis(hydroxyphényl)pentane, 1,2-époxy-3,3-bis(dihydroxyphényl)propane, 1,2-époxy-3,3-bis(o-crésyl)propane, 1,2-époxy-3,3-bis(dihydroxyphényl)butane, et leurs mélanges. Ils peuvent aussi être combinés aux alcools époxy.

10 De préférence, lorsqu'il est présent, l'organosilane alcoxylé du promoteur (4) est plus particulièrement sélectionné parmi les produits de formule générale suivante (I) :



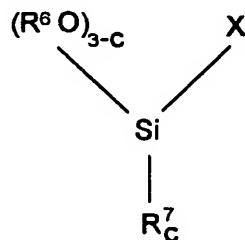
15 dans laquelle :

- R¹, R², R³ sont des radicaux hydrogénés ou hydrocarbonés identiques ou différents entre eux et représentent, de préférence, l'hydrogène, un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ ou un phényle éventuellement substitué par au moins un alkyle en C₁-C₃,
- 20 - U est un alkylène linéaire ou ramifié en C₁ – C₄, ou un groupement divalent de formule –CO-O-alkylène— où le reste alkylène est un alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₄ et la valence libre de droite (en gras) est reliée au Si
- R⁴ et R⁵ sont des radicaux identiques ou différents et représentent un alkyle en C₁ - C₄ linéaire ou ramifié,
- 25 - a = 0 à 2, de préférence 0 ou 1 et plus préférentiellement encore 0
- b = 0 ou 1.

On peut citer en particulier le vinyltriméthoxysilane (VTMO) et le γ -méthacryloxypropyltrimétoxysilane (MEMO).

S'agissant du composé organosilicié époxy, il est préféré, lorsqu'il est présent, de le choisir

- soit parmi les produits répondant à la formule générale suivante (II) :



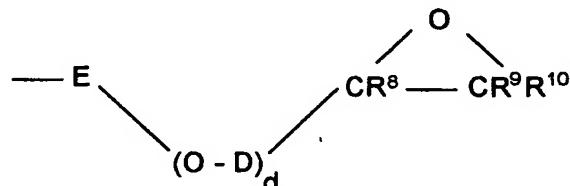
5

dans laquelle :

10

- R^6 est un radical alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1 - \text{C}_4$,
- R^7 est un radical alkyle linéaire ou ramifié,
- c est égal à 0, 1, 2 ou 3, de préférence à 0 ou 1 et, plus préférentiellement encore à 0,
- X est

(III)



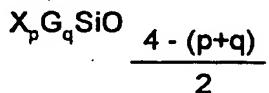
15

avec

20

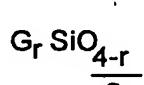
- Δ E et D qui sont des radicaux identiques ou différents choisis parmi les alkyles en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$ linéaires ou ramifiés,
- Δ d qui est égal à 0 ou 1,
- Δ $\text{R}^8, \text{R}^9, \text{R}^{10}$ qui sont des radicaux identiques ou différents représentant l'hydrogène ou un alkyle linéaire ou ramifié en $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$, l'hydrogène étant plus particulièrement préféré,

- Δ R⁸ et R⁹ ou R¹⁰ pouvant alternativement constituer ensemble et avec les deux carbones porteurs de l'époxy, un cycle alkyle ayant de 5 à 7 chaînons,
- soit parmi les produits constitués par des polydiorganosiloxanes époxyfonctionnels comportant :
- 5 (i) au moins un motif siloxyle de formule (IV) :



dans laquelle :

- X est le radical tel que défini ci-dessus pour la formule (II)
 - G est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle et tolyle et phényle,
 - p = 1 ou 2,
 - q = 0, 1 ou 2,
 - p + q = 1, 2 ou 3,
- 10 20 et (2i) éventuellement au moins un motif siloxyle de formule (V) :



dans laquelle G a la même signification que ci-dessus et r a une valeur comprise entre 0 et 3, par exemple entre 1 et 3.

Ces composés sont préférentiellement des époxyalcoxymonosilanes.

A titre d'exemple de tels composés on peut citer :

- 25 - le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)
 - ou le 3,4-époxycyclohexyléthyltriméthoxysilane.

En ce qui concerne le composé de type chélate ou alogoxyde, il peut consister dans, ou comprendre un chélate métallique. Le métal M choisi peut

comporter ainsi un ou plusieurs ligands tels que ceux dérivés notamment d'une bêta-dicétone, comme par exemple l'acétylacétone. Ce composé peut consister encore dans, ou comprendre, un alcoxyde métallique ayant la formule M(OJ)_n définie supra où les radicaux alcoxy sont par exemple les radicaux n-propoxy et 5 n-butoxy. A noter que, dans cette formule, un ou plusieurs radicaux alcoxy OJ peuvent être remplacés par un ou plusieurs ligands constitutifs d'un chélate, comme par exemple un ligand acétylacétonate.

Les composés préférés sont ceux dans lesquels le métal M est choisi dans la liste suivante : Ti, Zr, Ge, Mn, Al.

10 On précisera que le titane est plus particulièrement préféré.

Des exemples concrets de composés qui conviennent bien sont ceux dans la structure desquels le métal M est choisi dans la liste : Ti, Zr, Ge, Mn, et Al et est associé :

- s'agissant d'un chélate : à des ligands de type acétylacétonate

15 - s'agissant d'un alcoxyde : à des radicaux n-propoxy ou n-butoxy.

Sur le plan quantitatif, il peut être précisé que les proportions pondérales entre les divers constituants du promoteur d'adhérence, exprimées en pourcentages en poids par rapport au total des trois, sont les suivantes :

- composé insaturé ≥ 10%
- 20 - composé époxy ≤ 90%
- chélate, alcoxyde, silicate, polysilicate : de 0 à 25%.

On préfère les promoteurs d'adhérence des types (i) et (2i).

Les promoteurs d'adhérence les plus préférés sont ceux du type (2i) comprenant un dendrimère à fonction alcényle, un composé organosilicié à 25 fonction époxy et un chélate et/ou alcoxyde métallique. Le composé organosilicié est alors de préférence le GLYMO ou encore le 3,4-époxyhexyl-éthyltriméthoxysilane.

D'autres types de promoteurs intéressants sont ceux qui suivent :

- VTMO ou MEMO + dendrimère époxy + chélate ou alcoxyde métallique
- 30 - Dendrimère alcényle + dendrimère époxy + éventuellement chélate ou alcoxyde métallique ou silicate d'éthyle.

La présente invention a aussi pour objet les compositions silicone du type de celles vulcanisables à froid (EVF), comprenant :

- (1) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux groupes alcényles, en C2-C6 liés au silicium,
- (2) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
- 5 (3) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, à base d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- (4) un promoteur d'adhérence selon l'invention,
- (5) éventuellement une charge,
- (6) éventuellement un polyorganosiloxane qualifié d'allongeur et présentant des motifs siloxyles terminaux à fonctions hydrogénio,
- 10 (7) éventuellement un neutralisant,
- (8) éventuellement un inhibiteur de réticulation et/ou autre(s) additif(s) en usage dans le type de composition visé,
- (9) éventuellement une résine polyorganosiloxane.

15 L'homme du métier sait bien que quand le constituant (1) a 2 groupes alcényles par molécule, le constituant (2) doit avoir au moins 3 atomes d'hydrogène par molécule. Inversement, lorsque le constituant (2) a 2 atomes d'hydrogène par molécule, le constituant (1) a au moins 3 groupes alcényles par molécule.

20 Avantageusement, le promoteur d'adhérence est présent à raison de 0,1 à 10, de préférence 0,5 à 5 et plus préférentiellement encore 1 à 3 % en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition.

Le polyorganosiloxane (1) est pondéralement l'un des constituants essentiel de la composition selon l'invention. Avantageusement, il s'agit d'un
25 produit comportant

- (i) des motifs siloxyles de formule :

$$\frac{T_a Z_b SiO}{2} \quad \frac{4 - (a+b)}{(1.1)}$$

dans laquelle :

- T est un groupe alcényle, de préférence vinyle ou allyle,
- Z est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur
30 l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au

- moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle, tolyle et phényle,
- a est 1 ou 2, b est 0, 1 ou 2 et a + b est compris entre 1 et 3, de préférence entre 2 et 3,

5 et (2i) éventuellement des autres motifs siloxyles de formule :

$$\frac{Z_c \text{SiO}}{2}^{\frac{4-c}{2}} \quad (1.2)$$

dans laquelle Z a la même signification que ci-dessus et c a une valeur comprise entre 0 et 3, de préférence entre 2 et 3.

10 Il est avantageux que ce polydiorganosiloxane ait une viscosité comprise entre 100 et 200 000 mPa.s. Elle est de préférence de 500 à 5000 mPa.s dans le cas où l'on utilise une charge renforçante, notamment une charge renforçante traitée *in situ*. En l'absence d'une telle charge, elle devient de préférence comprise entre 10 000 et 200 000 mPa.s.

15 Bien entendu, en cas de mélange de plusieurs huiles (1) de viscosité différentes, on prend en compte la viscosité du mélange.

Toutes les viscosités dont il est question ici correspondent à une grandeur de viscosité dynamique qui est mesurée, de manière connue en soi, à 25°C.

20 Le polyorganosiloxane (1) peut être uniquement formé de motifs de formule (1.1) ou peut contenir, en outre, des motifs de formule (1.2).

Z est généralement choisi parmi les radicaux méthyle, éthyle et phényle, 60 % molaire (ou en nombre) au moins des radicaux Z étant des radicaux méthyle.

25 Des exemples de motifs siloxyles de formule (1.1) sont le motif vinyldiméthylsiloxyle, le motif vinylphénylméthylsiloxyle, le motif vinylméthylsiloxyle et le motif vinylsiloxyle.

Des exemples de motifs siloxyles de formule (1.2) sont les motifs SiO_{4/2}, diméthylsiloxyle, méthylphénylesiloxyle, diphenylsiloxyle, méthylsiloxyle et phénylsiloxyle.

Des exemples de polyorganosiloxanes (1) sont des composés linéaires et cycliques comme : les diméthylpolysiloxanes à extrémités diméthylvinylsilyles, les copolymères (méthylvinyl) (diméthyl) polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles, les copolymères (méthylvinyl) (diméthyl) polysiloxanes à extrémités 5 diméthylvinylsilyles ; les méthylvinylpolysiloxanes cycliques.

Le polyorganosiloxane (2) est de préférence du type de ceux comportant :

(i) des motifs siloxyles de formule (2.1):



10 dans laquelle :

- L est un groupe hydrocarboné monovalent, exempt d'action défavorable sur l'activité du catalyseur et choisi, de préférence, parmi les groupes alkyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone inclus, éventuellement substitués par au moins un atome d'halogène, avantageusement, parmi les groupes méthyle, éthyle, propyle et 3,3,3-trifluoropropyle et ainsi que parmi les groupes aryles et, avantageusement, parmi les radicaux xylyle, tolyle et phényle,
- d est 1 ou 2, e est 0, 1 ou 2, d + e a une valeur comprise entre 1 et 3, de préférence entre 2 et 3,

et (2i) éventuellement des autres motifs siloxyles de formule moyenne

20 (2.2) :



dans laquelle L a la même signification que ci-dessus et g a une valeur comprise entre 0 et 3, de préférence entre 2 et 3.

25 La viscosité dynamique de ce polyorganosiloxane (2) est au moins égale à 10 mPa.s et, de préférence elle est comprise entre 20 et 1000 mPa.s.

Le polyorganosiloxane (2) peut être uniquement formé de motifs de formule (2.1) ou comporter en plus des motifs de formule (2.2).

Le polyorganosiloxane (2) peut présenter une structure linéaire ramifiée cyclique ou en réseau.

Le groupe L a la même signification que le groupe Z ci-dessus.

Des exemples de motifs de formule (2.1) sont :



Les exemples de motifs de formule (2.2) sont les mêmes que ceux donnés plus haut pour les motifs de formule (1.2).

Des exemples de polyorganosiloxane (2) sont des composés linéaires et cycliques comme :

- 10 - les diméthylpolysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyle,
- les copolymères à motifs (diméthyl) (hydrogénométhyl) polysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- les copolymères à motifs (diméthyl) (hydrogénométhyl) polysiloxanes à extrémités hydrogénodiméthylsilyles,
- 15 - les hydrogénométhylpolysiloxanes à extrémités triméthylsilyles,
- les hydrogénométhylpolysiloxanes cycliques.

Le rapport du nombre d'atomes d'hydrogène liés au silicium dans le polyorganosiloxane (2) sur le nombre total de groupes à insaturation alcényle du polyorganosiloxane (1) est compris entre 1 et 5, de préférence entre 1 et 2.

- 20 Les catalyseurs (3) sont également bien connus. On utilise, de préférence, les composés du platine et du rhodium. On peut, en particulier, utiliser les complexes du platine et d'un produit organique décrit dans les brevets US-A-3 159 601, US-A-3 159 602, US-A-3 220 972 et les brevets européens EP-A-0 057 459, EP-A-0 188 978 et EP-A-0 190 530, les complexes du platine et 25 d'organosiloxanes vinylés décrits dans les brevets US-A-3 419 593, US-A-3 715 334, US-A-3 377 432 et US-A-3 814 730. Le catalyseur généralement préféré est à base de platine. Dans ce cas, la quantité pondérale de catalyseur (3), calculée en poids de platine-métal, est généralement comprise entre 2 et 400 ppm, de préférence entre 5 et 50 ppm basés sur le poids total des 30 polyorganosiloxanes (1) et (2).

Avantageusement, la composition silicone selon l'invention peut en outre comprendre au moins un ralentisseur de la réaction d'addition ou inhibiteur de réticulation (8), choisi parmi les composés suivants :

- polyorganosiloxanes substitués par au moins un alcényle pouvant se présenter éventuellement sous forme cyclique, le tétraméthylvinyltétrasiloxane étant particulièrement préféré,

- la pyridine
- 5 - les phosphines et les phosphites organiques,
- les amides insaturés
- les maléates alkylés
- et les alcools acétyléniques.

Ces alcools acétyléniques, (Cf. FR-B-1 528 464 et FR-A-2 372 874), qui
10 font partie des bloqueurs thermiques de réaction d'hydrosilylation préférés, ont pour formule :



formule dans laquelle,

- R' est un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ;
- 15 - R'' est H ou un radical alkyle linéaire ou ramifié, ou un radical phényle ; les radicaux R', R'' et l'atome de carbone situé en α de la triple liaison pouvant éventuellement former un cycle ;

le nombre total d'atomes de carbone contenu dans R' et R'' étant d'au moins 5, de préférence de 9 à 20.

20 Lesdits alcools sont, de préférence, choisis parmi ceux présentant un point d'ébullition supérieur à 250° C. On peut citer à titre d'exemples :

- l'éthynyl-1-cyclohexanol-1 ;
- le méthyl-3 dodécyne-1 ol-3 ;
- le triméthyl-3,7,11 dodécyne-1 ol-3 ;
- 25 - le diphenyl-1,1 propyne-2 ol-1 ;
- l'éthyl-3 éthyl-6 nonyne-1 ol-3 ;
- le méthyl-2 butyne-3 ol-2 ;
- le méthyl-3 pentadécyne-1 ol-3.

Ces alcools α -acétyléniques sont des produits du commerce.

30 Un tel ralentisseur est présent à raison de 5 000 ppm au maximum, de préférence à raison de 100 à 2000 ppm par rapport au poids total des organopolysiloxanes (1) et (2).

La charge (5) peut être une charge renforçante ou non renforçante, ou une combinaison des deux, selon les propriétés recherchées.

La charge renforçante est de préférence une charge siliceuse.

Les charges siliceuses renforçantes sont choisies parmi les silices colloïdales, les poudres de silice de combustion et de précipitation ou leur mélanges.

Ces poudres présentent une taille moyenne de particule généralement voisine ou inférieure à 0,1 µm et une surface spécifique BET supérieure à 50 m²/g, de préférence comprise 50 et 400 m²/g, notamment entre 150 et 350 m²/g.

Parmi les charges non renforçantes de complément, on peut citer notamment les terres de diatomées, la carbonate de calcium, le quartz broyé et l'oxyde de zirconium ou zircone broyée. Ces charges ont une granulométrie généralement comprise entre 0,001 et 300 µm et une surface BET inférieure à 100 m²/g.

D'autres charges complémentaires sont par exemple le noir de carbone, le dioxyde de titane, l'oxyde d'aluminium, l'alumine hydratée, la vermiculite expansée, la vermiculite non expansée, l'oxyde de zinc, le mica, le talc, l'oxyde de fer, le sulfate de baryum et la chaux éteinte.

D'autres charges complémentaires peuvent être des charges microsphériques.

Les silices renforçantes peuvent être incorporées de préférence telles quelles ou après avoir été traitées par des composés organosiliciques habituellement utilisés pour cet usage. Parmi ces composés, figurent les méthylpolysiloxanes tels que l'hexaméthyldisiloxane, l'octaméthylcyclotérasiloxane, des méthylpolysilazanes tels que l'hexaméthyldisilazane, l'hexaméthylcyclotrisilazane, des chlorosilanes tels que le diméthylchlorosilane, le triméthylchlorosilane, le méthylvinylchlorosilane, le diméthylvinylchlorosilane, des alcoxysilanes tels que le diméthyldiméthoxysilane, le diméthylvinyléthoxysilane, le triméthylméthoxysilane. Lors de ce traitement, les silanes peuvent accroître leur poids de départ jusqu'à un taux de 20 %, de préférence 10 % environ.

De préférence la charge siliceuse est traitée *in situ*.

Par traitement *in situ* de la charge siliceuse, on entend de préférence la mise en présence de la charge et de l'agent de compatibilisation en présence d'au moins une portion d'huile silicone polyorganosiloxane (1). De manière particulièrement préférée, on procède comme décrit dans WO-A-98 58997 auquel 5 l'homme du métier pourra se reporter pour plus de détails. De manière particulièrement préférée, cela consiste essentiellement à introduire de l'agent de compatibilisation (AC) en deux temps dans le milieu de préparation :

- d'une part, avant et/ou sensiblement simultanément à la mise en présence d'au moins une partie de l'huile silicone mise en œuvre avec au moins une portion de la charge siliceuse utilisée, cette introduction d'AC (portion 1) s'opérant en une ou plusieurs fois et correspondant à une proportion inférieure ou égale à 8 %, de préférence à 5 % et, plus préférentiellement encore, à 3 % en poids sec par rapport à la charge totale ;
- et d'autre part (portion 2), après cette mise en présence d'huile 15 silicone/charge.

L'agent de compatibilisation de la portion 1 est ainsi choisi parmi des molécules qui satisfont à au moins deux critères :

- présenter une interaction forte avec la silice au niveau de ses liaisons hydrogène avec elle-même, et avec l'huile silicone environnante
- 20 - être elle-même, ou ses produits de dégradation, aisément évacués du mélange final par chauffage sous vide ou sous courant gazeux, et les composés de bas poids moléculaire sont donc préférés,

Par quantité globalement équivalente on entend le respect de l'ordre de grandeur des quantités molaires de l'AC vis-à-vis des liaisons hydrogène.

25 L'agent de la portion 1 pourra être par exemple :

- un silazane, de préférence un disilazane, ou leurs mélanges, l'hexaméthyldisilazane (HMDZ) étant le silazane préféré et pouvant être associé au divinyltétraméthyldisilazane
- un siloxane hydroxylé di- ou de préférence mono-fonctionnel
- 30 - une amine telle que l'ammoniaque ou une alkylamine de bas poids moléculaire comme la diéthylamine
- un acide organique de bas poids moléculaire comme les acides formique ou acétique,

- et est de préférence mis en œuvre en présence d'eau.

Les agents de compatibilisation de la portion 2 peuvent être choisis parmi les différents silazanes et disilazanes rencontrés ci-dessus, pris seuls ou en mélanges entre eux, de préférence parmi les disilazanes, l'hexaméthyldisilazane 5 associé ou non au divinyltétraméthyldisilazane étant particulièrement préféré.

La charge renforçante silicique représente de 10 à 50 % en poids de la suspension obtenue. En pratique, cette charge est de l'ordre de 25 ± 10 %.

Avantageusement, la proportion d'agent de compatibilisation introduite dans un premier temps est au plus égale à 8 % de la charge renforçante (et par exemple comprise entre 1 et 3 % de la charge renforçante, de préférence entre 10 et 2 %). Par ailleurs, on peut indiquer que la quantité totale d'agent AC est, de préférence, comprise entre 5 et 30 % de la charge silicique, de préférence entre 10 et 20 %.

En variante, on peut utiliser les méthodes de compatibilisation de l'art antérieur prévoyant un traitement précoce par le silazane (e.g. FR-A-2 320 324) 15 ou un traitement tardif (e.g. EP-A-462 032) tout en sachant cependant que selon les silices utilisées leur emploi ne permettra en général pas d'obtenir les meilleurs résultats en termes de propriétés mécaniques, en particulier extensibilité, obtenus par un traitement en deux temps conforme à l'invention.

20 Dans le cas où le traitement in situ conduit à un pH basique, on peut ajouter un neutralisant (7) tel que par exemple acides faibles (e.g. acide acétique et acide phosphorique tamponné). On notera que cette neutralisation pourra être avantageusement obtenue par l'incorporation de charges à caractère acide telles que le quartz broyé.

25 Les charges microsphériques sont de préférence des microsphères organiques expansables comportant, comme cela est connu en soi, une paroi polymère renfermant un liquide ou un gaz. On provoque l'expansion de ces microsphères en les chauffant au delà du point de ramollissement du polymère et à une température suffisante pour vaporiser le liquide ou dilater convenablement 30 le gaz, lequel peut être par exemple un alcane tel que isobutane ou isopentane. La paroi peut consister, comme cela est connu en soi, en polymères ou copolymères, par exemple préparés à partir de monomères chlorure de vinyle, chlorure de vinylidène, acrylonitrile, méthacrylate de méthyl ou styrène ou

mélanges de polymères et/ou copolymères, par exemple notamment de copolymère acrylonitrile/methacrylonitrile, copolymère acrylonitrile/chlorure de vinylidène. Voir notamment US-A-3 615 972.

On peut les incorporer dans la composition indifféremment à l'état expansé 5 ou avant leur expansion, que l'on pourra induire, par chauffage approprié, lors de la réticulation de la composition.

Il peut être avantageux que les microsphères soient traitées en surface comme cela est connu en soi, pour en favoriser la dispersion dans la composition ; il peut s'agir notamment de microsphères expansables ou 10 expansées présentant un revêtement inorganique, par exemple silice ou sels ou hydroxydes de métaux tels que Ca, Mg, Ba, Fe, Zn, Ni, Mn, comme cela est décrit par exemple dans EP-A-486 080, ou encore carbonates, par exemple carbonate de calcium.

A titre d'exemple préféré, on utilise les microsphères vendues sous la 15 dénomination Dualite® par UCB-chemicals.

Avant leur expansion, les microsphères auront de préférence un diamètre compris entre 3 et 50 µm, plus particulièrement entre 5 et 30 µm.

On recherchera également un diamètre après expansion (in situ ou d'origine) compris notamment entre 10 et 150, en particulier entre 20 et 100 µm.

Ces microsphères seront présentes notamment à raison de 1 à 30 % en 20 poids, de préférence de 2 à 10 % et plus préférentiellement de plus de 3 ou 4 %, en poids par rapport à la composition totale.

La composition de polyaddition, peut aussi comprendre un polyorganosiloxane allongeur (6) présentant, par molécule, deux groupements 25 siloxyles porteurs d'un atome d'hydrogène lié au silicium. Ces polyorganosiloxanes allongeurs sont parfaitement connus de l'homme du métier.

Le polyorganosiloxane allongeur (6) présente des motifs siloxyles terminaux

30



avec

R⁰ identiques ou différents entre eux et correspondant à un groupement alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₆ et/ou aryle substitué ou non, R⁰ étant préférentiellement CH₃.

On notera que le reste de la molécule est un polydiorganosiloxane, de préférence un polydiméthylsiloxane.

A titre d'exemple, on peut citer les poly(diméthylsiloxy)- α,ω -(diméthylhydrogénosiloxy).

Suivant une modalité particulière de l'invention, la composition silicone associe une charge (5) renforçante traitée *in situ*, de préférence selon WO-A-98 58997, et un polyorganosiloxane allongeur (6). Dans une telle composition, si l'organosilane alcoxylé est présent, b est préférentiellement 1. Ce type de composition est particulièrement utile pour l'enduction de substrats, notamment de substrats fibreux, par exemple pour la production d' »airbags ».

La composition selon l'invention peut comprendre, en outre, au moins une résine polyorganosiloxane (9) comportant au moins un reste alcényle dans sa structure, et cette résine présente une teneur pondérale en groupe(s) alcényle(s) comprises entre 0,1 et 20% en poids et, de préférence, entre 0,2 et 10% en poids.

Ces résines sont des oligomères ou polymères organopolysiloxanes ramifiés bien connus et disponibles dans le commerce. Elles se présentent sous la forme de solutions, de préférence siloxaniques. Elles présentent, dans leur structure, au moins deux motifs différents choisis parmi ceux de formule R₃SiO_{0,5} (motif M)1, R₂SiO (motif D)1, RSiO_{1,5} (motif T) et SiO₂ (motif Q), l'un au moins de ces motifs étant un motif T ou Q.

Les radiaux R sont identiques ou différents et sont choisis parmi les radicaux alkyles linéaires ou ramifiés en C₁-C₆, les radicaux alcényles en C₂-C₄, phényle, trifluoro-3,3,3 propyle. On peut citer par exemple : comme radicaux R alkyles, les radicaux méthyle, éthyle, isopropyle, tertiobutyle et n-hexyle, et comme radicaux R alcényles, les radicaux vinyls.

On doit comprendre que dans les résines (9) du type précité, une partie des radicaux R sont des radicaux alcényles.

Comme exemples d'oligomères ou de polymères organopolysiloxanes ramifiés, on peut citer les résines MQ, les résines MDQ, les résines TD et les résines MDT, les fonctions alcényles pouvant être portées par les motifs M, D

et/ou T. Comme exemple de résines qui conviennent particulièrement bien, on peut citer les résines MDQ vinylées ayant une teneur pondérale en groupe vinyle comprise entre 0,2 et 10% en poids.

Ce composé (9) a notamment pour fonction d'accroître la résistance mécanique de l'élastomère, e.g. du revêtement élastomère silicone, ainsi que son adhérence, e.g. dans le cadre de l'enduction des faces d'un tissu synthétique (par exemple en polyamide), par exemple dans la fabrication des « airbags ». Lorsqu'elle est présente, cette résine de structure est avantageusement présente dans une concentration comprise entre 10 et 70% en poids par rapport à l'ensemble des constituants de la composition, de préférence entre 30 et 60% en poids et, plus préférentiellement encore, entre 40 et 60% en poids.

De manière particulièrement préférée, la résine polyorganosiloxane (9) comprendra au moins 2% en poids de motifs SiO₂ (motifs Q), notamment de 4 à 14%, préférentiellement de 5% à 12%.

L'incorporation de ces résines permet, si on le souhaire, de se passer de charge et notamment de charge siliceuse renforçante. L'intérêt est alors de pouvoir appliquer des couches d'élastomère très fines, avec par exemple un poids déposé inférieur ou égal à 30 g/m².

Selon un autre de ses aspects, la présente invention est relative à un système précurseur bicomposant de cette composition silicone préférée décrite supra. Un tel système précurseur se présente en deux parties A et B distinctes, destinées à être mélangées pour former la composition, l'une de ces parties A ou B comprenant le catalyseur (3) et une seule espèce (1) ou (2) de polyorganosiloxane. Une autre caractéristique de ce système précurseur est que sa partie A ou B contenant le polyorganosiloxane (2) est exempte de composés de type chélate ou alcoxyde métallique du promoteur (4) et que sa partie A ou B incluant le composé insaturé du promoteur (4) ne comprend pas le catalyseur (3); lorsqu'elle est présente, la charge (5) traitée *in situ* est présente dans la ou les parties A et B qui contiennent le polyorganosiloxane (1).

La détermination et l'optimisation des deux parties A et B pour éviter de mettre en présence dans l'une des parties des espèces susceptibles de réagir ensemble, font partie des capacités normales de l'homme du métier.

Une fois mélangées l'une à l'autre les parties A et B forment une composition silicone prête à l'emploi, qui peut être appliquée sur le support par tout moyen d'enduction approprié (par exemple racle, cylindre, sérigraphie, etc.). Bien que la réticulation puisse être opérée à froid (c'est-à-dire à une température 5 voisine de la température ambiante voisine de 20 °C), les composés selon l'invention sont réticulés par des moyens appropriés, notamment par voie thermique et/ou par rayonnement électromagnétique (rayonnement d'électrons accélérés ou "électron beam"), et/ou les infrarouges.

L'invention a encore pour objet l'utilisation du promoteur d'adhérence selon 10 l'invention dans la préparation de compositions silicone, notamment celles utilisables pour l'enduction de substrats divers tels ceux décrits plus haut et/ou pour un usage d'adhésif.

Suivant une première modalité préférée de l'invention, les compositions silicone comprenant le promoteur ci-dessus peuvent être utilisées notamment 15 pour le revêtement ou l'enduction, de supports fibreux tissés, tricotés ou non tissés, et, de préférence de supports tissés, tricotés ou non tissés en fibres synthétiques classiques ou techniques, avantageusement en polyester ou en polyamide et tissus de verre.

L'invention vise plus particulièrement le revêtement ou l'enduction d'au 20 moins une des faces (intérieure et/ou extérieure) du matériau support souple (tissu en polyamide par exemple) utile pour la fabrication par couture de sacs gonflables pour la protection individuelle d'occupants de véhicules , en cas de choc.

Suivant une deuxième modalité préférée, les compositions selon l'invention 25 peuvent aussi être utilisées comme adhésif, notamment de pièces textiles, métalliques ou en matières plastiques.

La présente invention a aussi pour objet l'utilisation de ces compositions ou de leurs systèmes précurseurs tels que décrits ci-dessus, pour le revêtement ou l'enduction de supports fibreux tels que décrits ci-dessus ou pour l'adhésion.

30 Enfin, les promoteurs d'adhérence peuvent aussi être utilisés dans les compositions silicone réticulables à chaud connues sous l'appellation EVC et en particulier celles réticulant par polyaddition ou les EVC au peroxyde.

L'invention vise aussi l'utilisation des monomères et polymères décrits plus haut pour la réalisation de promoteurs d'adhérence et pour la préparation de compositions silicone.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide de modes de 5 réalisation puis à titre d'exemples non limitatifs .

EXEMPLES

Le polymère testé est un polymère dendritique de type ester. Il se 10 caractérise par :

- un cœur en étoile de base à 4 branches
- génération de niveau 2
- une fonctionnalité allylique
- taux de fonctionnalité allyle : 2,06 mmole/g

15 14,4 mole allyle/mole G2

- une fonctionnalité résiduelle hydroxyl
 - taux de fonctionnalité résiduelle OH : 0,11 mmole/g
- 0,8 mole hydroxy/mole G2

20 Ce polymère dendritique ci-après nommé G2 est accessible auprès de la société PERSTORP.

EXAMPLE 1 : COMPOSITION DE REFERENCE 1

25 Il s'agit d'une composition silicone bicomposante dont la composition est particulièrement adaptée au collage.

On prépare tout d'abord une suspension dénommée prémélange en mélangeant dans un réacteur à température ambiante :

- 30 - 51,7 parties de résine de structure MM^{Vi}DD^{Vi}Q contenant 0,9 % en poids de groupes vinyles (Vi) et constituée de : 21 % en poids de motifs (CH₃)₃SiO_{0,5} ; 0,2 % en poids de motifs (CH₃)₂ViSiO_{0,5} ; 67,8 % en poids de motifs (CH₃)₂SiO ; 3 % en poids de motifs (CH₃)ViSiO ; 8 % en poids de motifs SiO₂.

- 15 parties en poids d'un polydiméthylsiloxane (PDMS) bloqué par des motifs $(CH_3)_2ViSiO_{0.5}$ ayant une viscosité de 10000 mPa.s et contenant 0,005 fonctions SiVi pour 100 g d'huile
- 33,3 parties en poids d'une silice broyée de granulométrie moyenne d'environ 2 μ m.

5

Ce prémélange sert à la préparation des parties A et B du bicomposant

Partie A du bicomposant n° 1

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 10 - 99,3 parties en poids de prémélange
- 0,7 partie en poids d'orthotitanate de butyle
- 0,004 partie en poids de platine métal sous la forme d'un complexe métallique connu sous le nom de catalyseur de Karstedt

Partie B du bicomposant n° 1

Dans un réacteur à température ambiante, on mélange :

- 15 - 90,3 parties en poids de prémélange
- 4,52 parties en poids d'un poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane bloqué par des motifs $(CH_3)_2HSiO_{0.5}$ ayant une viscosité de 25 mPa.s et contenant au total 0,7 fonction SiH pour 100 g d'huile
- 20 - 0,04 partie en poids d'EthyneCycloHexanol
- 1,8 partie en poids de vinyltriméthoxy silane (VTMO)
- 1,8 partie en poids de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)
- 0,2 partie en poids d'une base colorante.

25 Le bicomposant est obtenu en mélangeant à température ambiante 100 parties de A n° 1 et 100 parties de B n° 1.

On obtient ainsi la composition C1.

EXEMPLE 2 : COMPOSITION DE REFERENCE 2

30

Il s'agit de la composition silicone bicomposante précédente à laquelle on a ôté le silane insaturé du promoteur d'adhérence.

On utilise la même suspension dénommée prémélange et la même partie A que décrites dans l'exemple 1.

Partie A du bicomposant n° 2

5 C'est la partie A du bicomposant n° 1

Partie B du bicomposant n° 2

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 90,3 parties en poids de prémélange
- 10 - 4,52 parties en poids d'un poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane bloqué par des motifs $(CH_3)_2HSiO_{0,5}$ ayant une viscosité de 25 mPa.s et contenant au total 0,7 fonction SiH pour 100 g d'huile.
- 0,04 partie en poids d'EthylnylCycloHexanol
- 1,8 partie en poids de 3-glycidoxypropyltriméthoxsilane (GLYMO)
- 15 - 0,2 partie en poids d'une base colorante

Le bicomposant est obtenu en mélangeant à température ambiante 100 parties de A n° 2 et 100 parties de B n° 2. On obtient ainsi la composition C2.

20 **EXAMPLE 3 : COMPOSITION SELON L'INVENTION**

La composition est celle de la préparation silicone bicomposante de référence à laquelle on a rajouté le polymère dendritique.

25 On utilise la même suspension dénommée prémélange et la même partie A que décrites dans l'exemple 1.

Partie A du bicomposant n°3

C'est la partie A du bicomposant n° 1

30 **Partie B du bicomposant n°3**

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 90,3 parties en poids de prémélange

- 4,52 parties en poids d'un poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane bloqué par des motifs $(CH_3)_2HSiO_{0,5}$ ayant une viscosité de 25 mPa.s et contenant au total 0,7 fonction SiH pour 100g d'huile
- 0,04 partie en poids d'EthyneCycloHexanol
- 5 - 3,6 parties en poids du polymère dentritique à fonctions allyliques (G2)
- 1,8 partie en poids de 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane (GLYMO)
- 0,2 partie en poids d'une base colorante .

Le bicomposant est obtenu en mélangeant à température ambiante 100 parties de A n° 3 et de 100 parties de B n° 3. On obtient ainsi la composition C3.

10

PERFORMANCES POUR LES EXEMPLES 1 A 3

Les performances adhésives sont évaluées par un test de pelage.

Pour cela on dépose une couche d'épaisseur contrôlée du bicomposant 15 entre deux substrats et on procéde à la réticulation du bicomposant.

Après un refroidissement, on mesure la force nécessaire à provoquer le décollement des substrats au moyen d'une machine de traction dotée d'un dispositif d'enregistrement de la force exercée.

Le substrat S retenu pour ces évaluations est un tissu de polyamide 66 de 20 470 dtex, tissé en 18x18 brins.

Les résultats suivants ont été enregistrés : Tableau 1

Bicomposant	Substrat 1	Substrat 2	Poids surfacique g/m ²	Force de pelage N/mm
C1	S	S	120	0,82
C2	S	S	110	0,36
C3	S	S	115	0,78

EXEMPLE 4**Produits testés**

Les produits testés sont décrits ci-dessous :

Boltorn U1 est un dendrimère de masse environ 8000 qui porte environ 14
5 fonctions allyl.

Boltorn E1 est un dendrimère de masse environ 10500 qui porte environ 11
fonctions époxy.

Polyol PS50 est un pentaérythritol éthoxylé de masse environ 350 qui porte
4 fonctions hydroxy mais aucune fonction insaturée (à titre comparatif).

10 Ces produits sont accessibles auprès de la société PERSTORP

La composition est celle de la préparation silicone bicomposante standard
de l'exemple 1 dans laquelle on a substitué l'un des silanes promoteurs par l'un
des produits testés (polymères dendritiques). Les additifs promoteurs de type 1 (à
fonction insaturée) remplacent le VTMO ; les additifs promoteurs de type 2 (à
15 fonction époxy) remplacent le GLYMO.

On utilise la même suspension dénommée prémélange et la même partie A
que décrites dans l'exemple 1.

Partie A des bicomposant n° 4 à 7

C'est la partie A du bicomposant n° 1

20

Partie B des bicomposants n° 4 à 7

Dans un réacteur à température ambiante on mélange :

- 90,3 parties en poids de prémélange
- 4,52 parties en poids d'un poly(diméthyl)(hydrogénométhyl)siloxane
25 bloqué par des motifs $(CH_3)_2HSiO_{0,5}$ ayant une viscosité de 25 mPa.s et
contenant au total 0,7 fonction SiH pour 100g d'huile
- 0,04 partie en poids d'EthyneCycloHexanol
- 1,8 partie en poids de VTMO ou de l'un des additifs promoteurs de type 1
(voir tableau 2)
- 1,8 partie en poids de GLYMO ou de l'un des additifs promoteurs de type
30 2 (voir tableau 2)
- 0,2 partie en poids d'une base colorante.

Le bicomposant est obtenu en mélangeant à température ambiante 100 parties de A n° 4 à 7 et 100 parties de B n° 4 à 7. On obtient ainsi les compositions C4 à C9.

PERFORMANCES

5 Les performances adhésives sont évaluées comme précédemment par le test de pelage.

Les poids surfaciques appliqués sont toujours de l'ordre de 120 g/m².

10 Les résultats suivants ont été enregistrés :

Tableau 2 :

Bicomposant	Additif 1	Additif 2	Force de pelage N/mm
C1	VTMO	GLYMO	0,82
C4	U1	GLYMO	0,52
C5	VTMO	E1	0,15
C6	PS50	GLYMO	0
C7	VTMO	PS50	0

COMMENTAIRES SUR LES EXEMPLES

15 Les résultats présentés démontrent l'équivalence des performances selon les compositions C1 et C3 et l'avantage par rapport à la composition C2 qui ne contient pas de promoteur insaturé.

20 L'exemple 4 démontre quant à lui la capacité des dendrimères polyfonctionnels en matière d'autoadhérence apportée aux compositions qui les contiennent. On observe aussi la nécessité de double fonction de ces molécules pour cet usage.

25 On sait par ailleurs que le pouvoir adhésif de ces composition n'est pas limité au domaine du collage des textiles. C'est ainsi qu'elles permettent également le collage sur métal, notamment l'aluminium et les plastiques, notamment les résines époxy.

On a remarqué aussi sans que cela soit limitatif, que le dendrimère G2 introduit dans un caoutchouc silicone réticulable à chaud sous l'action d'un peroxyde colle au moule dans lequel il est mis en forme. Ceci démontre encore la potentialité de ces produits à conférer un caractère autoadhérent aux 30 compositions d'élastomères silicones.

REVENDICATIONS

1.- Promoteur d'adhérence comportant un couple de composés choisi dans le groupe des couples consistant en :

- 5 (i)
- un organosilane, éventuellement alcoxylé, contenant, par molécule au moins un groupe alcényle en C₂-C₆,
 - un monomère ou polymère sans atome de silicium ayant dans sa structure au moins un OH et au moins un groupement époxy ;
- 10 (2i)
- un polymère sans silicium, ayant dans sa structure au moins un groupement OH et au moins une insaturation éthylénique,
 - un composé organosilicié comprenant au moins un radical époxy ;
- (3i)
- 15 - un monomère ou polymère sans silicium, ayant dans sa structure au moins un groupement OH et au moins une insaturation éthylénique,
- un monomère ou polymère sans silicium, ayant dans sa structure au moins un groupement OH et au moins un groupement époxy,
- 20 et éventuellement un chélate de métal M et/ou alcoxyde métallique de formule générale : M(OJ)_n, avec n = valence de M et J = alkyle linéaire ou ramifié en C₁-C₈, M étant choisi dans le groupe formé de : Ti, Zr, Ge, Li, Mn, Fe, Al et Mg,

25 2.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 1, caractérisé en ce que les polymères sont choisis dans le groupe consistant en polymères ramifiés et polymères hyper-ramifiés.

30 3.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 2, caractérisé en ce que les polymères hyperamifiés sont des dendrimères.

4.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 3, caractérisé en ce que les dendrimères sont à base de polyesters.

5.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 1, caractérisé en ce que les monomères sont des monomères linéaires ou ramifiés.

6.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 5, caractérisé en ce que 5 les monomères sont choisis dans le groupe consistant en mono et polyalcools à groupements éthyléniques insaturés et contenant un ou plusieurs hétéroatomes oxygénés, allyléthers de monosaccharides ou d'itolos et leurs mélanges.

7.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 6, caractérisé en ce que 10 les alcools sont des mono ou polyalcools aliphatiques à fonctions éthers.

8.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 5, caractérisé en ce que les monomères sont choisis dans le groupe consistant en : glycérol monoallyl éther, glycérol diallyl éther, triméthyloléthane monoallyl éther, triméthyloléthane 15 diallyl éther, triméthylopropane monoallyl éther, triméthylopropane diallyl éther, pentaérhritol monoallyl éther pentaérythritol diallyl éther, pentaérythritol trially éther, glycosides, galactosides, talitol, mannitol, dulcitol, iditol, sorbitol, arabinitol, xylitol et leurs mélanges.

20 9.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 5, caractérisé en ce que les monomères sont choisis dans le groupe consistant en : triméthylopropane monoallyl éther, triallylpentaérythritol.

25 10.- Promoteur d'adhérence selon la revendication 5, caractérisé en ce que les monomères sont choisis dans le groupe consistant en alcools époxy et époxy phénols.

11.-Promoteur d'adhérence selon la revendication 10, caractérisé en ce qu'ils sont choisis dans le groupe consistant en : 2,3-époxy-1-propanol ou 30 glycidol, 2,3-époxybutanol, 3,4-époxypentanol, 2,3,4,5-diépoxyhexanol, 2-méthyl-3,4-époxybutanol, 1-2-époxyhexanol-8, 3,4-époxyhexanol (?), 2,3-époxypentanol (?), 2,2-bis(4-hydroxyphénol)propane, 1,2-époxy-3,3-bis(hydroxyphényl)butane, 1,2-époxy-3,3-bis(hydroxy-phényl)hexane, 1,2-époxy-4,4-bis(hydroxyphényl)-

pentane, 1,2-époxy-3,3-bis(dihydroxyphényl)propane, 1,2-époxy-3,3-bis(o-crésyl)-propane, 1,2-époxy-3,3-bis(dihydroxyphényl)butane, et leurs mélanges.

12.-Promoteur d'adhérence selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'il
5 comprend le couple (3i) et un silicate ou polysilicate d'alkyle.

13.-Composition silicone du type de celles vulcanisables à froid,
comportant :

- (1) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins
10 deux groupes alcényles, enC₂-C₆ liés au silicium,
- (2) au moins un polyorganosiloxane présentant, par molécule, au moins
deux atomes d'hydrogène liés au silicium,
- (3) une quantité catalytiquement efficace d'au moins un catalyseur, à
base d'au moins un métal appartenant au groupe du platine,
- 15 (4) un promoteur d'adhérence

caractérisé en ce qu'elle comprend un promoteur d'adhérence selon l'une quelconque des revendications 1 à 12.

14.-Composition selon la revendication 13, caractérisé en ce qu'elle
20 comprend en outre un composé choisi dans le groupe consistant en :

- (5) une charge,
- (6) un polyorganosiloxane qualifié d'allongeur et présentant des motifs
siloxyles terminaux à fonctions hydrogénio,
- (7) un neutralisant,
- 25 (8) un inhibiteur de réticulation,
- (9) des charges microsphériques creuses inorganiques expansées ou
expansables,
- (10) une résine polyorganosiloxane, et leurs mélanges.

30 15.-Utilisation d'un promoteur d'adhérence selon l'une quelconque des
revendications 1 à 12, pour la préparation de compositions silicones ayant des
propriétés d'adhérence.

32

16.-Utilisation d'un promoteur d'adhérence selon la revendication 15, pour la préparation d'une composition silicone réticulant à température ambiante par hydrosilylation ou polyaddition.

5 **17.-Utilisation d'un promoteur d'adhérence selon la revendication 15 ou 16, pour la préparation de compositions silicone destinées à l'enduction de substrats.**

18.-Utilisation d'un promoteur d'adhérence selon la revendication 15 ou 16, pour la préparation de compositions silicone destinées à servir d'adhésif.

10

15

20

25

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/FR 00/00785

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08L83/04 C09J183/04 C08K5/54

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08L C09J C09D C08G C08K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 768 342 A (DOW CORNING) 16 April 1997 (1997-04-16) claim 1 page 5, line 15 – line 50 ---	1
A	EP 0 851 002 A (DOW CORNING) 1 July 1998 (1998-07-01) claim 1 page 4, line 39 –page 7, line 28 ---	1
A	EP 0 639 605 A (DOW CORNING) 22 February 1995 (1995-02-22) claim 1 ---	1
A	EP 0 681 014 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 November 1995 (1995-11-08) cited in the application claim 1 ---	1
	-/-	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- 'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- 'E' earlier document but published on or after the International filing date
- 'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- 'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- 'P' document published prior to the International filing date but later than the priority date claimed

- 'T' later document published after the International filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- 'X' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- 'Y' document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- '&' document member of the same patent family

Date of the actual completion of the International search	Date of mailing of the International search report
6 July 2000	18/07/2000
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Depijper, R

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 00/00785

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 326 712 A (TORAY SILICONE CO) 9 August 1989 (1989-08-09) claims 1,2 page 2, line 27 - line 29 page 3, line 21 - line 46 ---	1
A	WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4 December 1997 (1997-12-04) cited in the application claims 1,8 ---	1
A	WO 97 23538 A (PERSTORP AB ;PETTERSSON BO (SE)) 3 July 1997 (1997-07-03) claim 1 ----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/00785

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
EP 0768342 A	16-04-1997	US 5595826 A	21-01-1997		
		DE 69600968 D	17-12-1998		
		DE 69600968 T	15-07-1999		
		JP 9111125 A	28-04-1997		
EP 0851002 A	01-07-1998	US 5683527 A	04-11-1997		
		AU 4925997 A	02-07-1998		
		JP 10195217 A	28-07-1998		
		US 5744507 A	28-04-1998		
EP 0639605 A	22-02-1995	US 5399650 A	21-03-1995		
		AU 678026 B	15-05-1997		
		AU 7026594 A	02-03-1995		
		CA 2130134 A	18-02-1995		
		DE 69419213 D	29-07-1999		
		DE 69419213 T	16-03-2000		
		JP 8193190 A	30-07-1996		
EP 0681014 A	08-11-1995	FR 2719598 A	10-11-1995		
		US 5658674 A	19-08-1997		
		US 5783311 A	21-07-1998		
EP 0326712 A	09-08-1989	JP 1174563 A	11-07-1989		
		JP 2614472 B	28-05-1997		
		AU 2748188 A	29-06-1989		
		CA 1338750 A	26-11-1996		
		DE 3889320 D	01-06-1994		
		DE 3889320 T	25-08-1994		
		US 4906686 A	06-03-1990		
WO 9745474 A	04-12-1997	SE 509240 C	21-12-1998		
		AU 2985497 A	05-01-1998		
		EP 0902803 A	24-03-1999		
		SE 9602019 A	29-11-1997		
WO 9723538 A	03-07-1997	AU 1219197 A	17-07-1997		
		AU 1219297 A	17-07-1997		
		EP 0869983 A	14-10-1998		
		EP 0869984 A	14-10-1998		
		WO 9723539 A	03-07-1997		
		US 5990260 A	23-11-1999		

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale N°
PCT/FR 00/00785

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08L83/04 C09J183/04 C08K5/54

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08L C09J C09D C08G C08K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

WPI Data, PAJ, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 768 342 A (DOW CORNING) 16 avril 1997 (1997-04-16) revendication 1 page 5, ligne 15 – ligne 50	1
A	EP 0 851 002 A (DOW CORNING) 1 juillet 1998 (1998-07-01) revendication 1 page 4, ligne 39 –page 7, ligne 28	1
A	EP 0 639 605 A (DOW CORNING) 22 février 1995 (1995-02-22) revendication 1	1
A	EP 0 681 014 A (RHONE POULENC CHIMIE) 8 novembre 1995 (1995-11-08) cité dans la demande revendication 1	1
		-/-

Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant poser un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "&" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

6 juillet 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

18/07/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk.
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Depijper, R

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No	PCT/FR 00/00785
---------------------------	-----------------

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 326 712 A (TORAY SILICONE CO) 9 août 1989 (1989-08-09) revendications 1,2 page 2, ligne 27 - ligne 29 page 3, ligne 21 - ligne 46 —	1
A	WO 97 45474 A (MAANSSON JAN ANDERS EDVIN ;BOOOGH LOUIS (CH); PERSTORP AB (SE); PET) 4 décembre 1997 (1997-12-04) cité dans la demande revendications 1,8 —	1
A	WO 97 23538 A (PERSTORP AB ;PETTERSSON BO (SE)) 3 juillet 1997 (1997-07-03) revendication 1 —	1

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale N°

PCT/FR 00/00785

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0768342 A	16-04-1997	US 5595826 A DE 69600968 D DE 69600968 T JP 9111125 A	21-01-1997 17-12-1998 15-07-1999 28-04-1997
EP 0851002 A	01-07-1998	US 5683527 A AU 4925997 A JP 10195217 A US 5744507 A	04-11-1997 02-07-1998 28-07-1998 28-04-1998
EP 0639605 A	22-02-1995	US 5399650 A AU 678026 B AU 7026594 A CA 2130134 A DE 69419213 D DE 69419213 T JP 8193190 A	21-03-1995 15-05-1997 02-03-1995 18-02-1995 29-07-1999 16-03-2000 30-07-1996
EP 0681014 A	08-11-1995	FR 2719598 A US 5658674 A US 5783311 A	10-11-1995 19-08-1997 21-07-1998
EP 0326712 A	09-08-1989	JP 1174563 A JP 2614472 B AU 2748188 A CA 1338750 A DE 3889320 D DE 3889320 T US 4906686 A	11-07-1989 28-05-1997 29-06-1989 26-11-1996 01-06-1994 25-08-1994 06-03-1990
WO 9745474 A	04-12-1997	SE 509240 C AU 2985497 A EP 0902803 A SE 9602019 A	21-12-1998 05-01-1998 24-03-1999 29-11-1997
WO 9723538 A	03-07-1997	AU 1219197 A AU 1219297 A EP 0869983 A EP 0869984 A WO 9723539 A US 5990260 A	17-07-1997 17-07-1997 14-10-1998 14-10-1998 03-07-1997 23-11-1999